# THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2003096317

**Publication date:** 

2003-04-03

Inventor:

TAKAGI KIYOJI; NAKAMURA MITSURU; IWAKI

MITSUJI

Applicant:

MITSUBISHI ENG PLASTIC CORP

Classification:

- international:

C08L101/00; C08K3/04; C08K7/06; C08L101/00;

C08K3/00; C08K7/00; (IPC1-7): C08L101/00; C08K3/04;

C08K7/06

- european:

Application number: JP20020207999 20020717

Priority number(s): JP20020207999 20020717; JP20010218778 20010718;

JP20010218779 20010718

Report a data error here

#### Abstract of JP2003096317

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition which excels in mechanical strength and heat resistance and, simultaneously, excels in electrical properties such as conductivity and antistatic properties. SOLUTION: The thermoplastic resin composition comprises two types of thermoplastic resins (component A and component B), a conductive carbon black (component C), and a conductive carbon black or a hollow carbon fibril (component D) having a greater specific surface area than the conductive carbon black as component C, wherein the micromorphology constituted of the component A and the component B exhibits an islands-sea structure, and the component C is mainly present in the island phase and the component D is mainly present in the sea phase.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-96317 (P2003-96317A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> C08L 101/00 C08K 3/04 識別記号

テーマコート\*(参考) 4J002

7/06

C 0 8 L 101/00 C08K 3/04 7/06

FΙ

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 19 頁)

(21)出顯番号 特願2002-207999(P2002-207999)

(22)出願日 平成14年7月17日(2002.7.17)

(31) 優先権主張番号 特願2001-218778 (P2001-218778) (32) 優先日 平成13年7月18日(2001.7.18)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2001-218779 (P2001-218779) (32)優先日 平成13年7月18日(2001.7.18)

(33)優先権主張国 日本(JP) (71)出願人 594137579

三菱エンジニアリングプラスチックス株式

東京都中央区京橋一丁目1番1号

(72) 発明者 高木 喜代次

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱エンジニ アリングプラスチックス株式

会社技術センター内

(74)代理人 100097928

弁理士 岡田 数彦

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

#### (57) 【要約】

【課題】機械的強度、耐熱性に優れ、かつ、導電性や帯 電防止性などの電気的性質にも優れた熱可塑性樹脂組成

【解決手段】2種の熱可塑性樹脂(成分A)及び(成分 B)、導電性カーボンブラック(成分C)、成分Cとし ての導電性カーボンブラックの比表面積よりも大きい比 表面積を有する導電性カーボンブラック又は中空炭素フ ィブリル(成分D)から成る熱可塑性樹脂組成物であっ て、成分A及び成分Bで構成されるミクロ形態が海-島 構造を呈し、成分Cが主に島相に存在し、成分Dが主に 海相に存在する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2種の熱可塑性樹脂(成分A)及び(成分B)、導電性カーボンブラック(成分C)、成分Cとしての導電性カーボンブラックの比表面積よりも大きい比表面積を有する導電性カーボンブラック又は中空炭素フィブリル(成分D)から成る熱可塑性樹脂組成物であって、成分A及び成分Bで構成されるミクロ形態が海ー島構造を呈し、成分Cが主に島相に存在し、成分Dが主に海相に存在することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 成分Cとしての導電性カーボンブラックの比表面積が600m²/g未満で、成分Dとしての導電性カーボンブラックの比表面積が600m²/g以上である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 成分Aが非晶性熱可塑性樹脂で島相を構成し、成分Bが結晶性熱可塑性樹脂で海相を構成して成る請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 成分Aが、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー又はこれらの混合物である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 成分Bが、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂またはこれらの混合物である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 成分Aがポリカーボネート樹脂であり成分Bがポリオレフィン系樹脂であるか、または、成分Aがポリフェニレンエーテル樹脂であり成分Bがポリアミド樹脂である請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、詳しくは、機械的強度、耐熱性に優れ、かつ、導電性や帯電防止性などの電気的性質にも優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

#### [0002]

 に、高濃度、高密度で且つ均一にカーボンブラックを複合化する方法が提案されている。

【0003】しかしながら、上記の樹脂組成物は、導電 性を発揮するが、その反面、成形加工性、機械的強度 (特に靭性)が低下し、表面外観が劣化するなど熱可塑 性樹脂が本来有する優れた特性を犠牲にしている。他 方、例えば、OA機器や電子機器では小型軽量化や高集 積化、高精度化が進み、これに伴い、電気電子部品への 塵や埃の付着を極力低減させるという、導電性樹脂に対 10 する市場からの要求は年々多く且つ厳しくなってきてい る。例えば、半導体に使われるICチップや、ウエハ ー、コンピューターに使われるハードディスクの内部部 品などは、その要求が一層厳しく、帯電防止性を付与 し、塵や埃の付着を完全に防止することが必要である。 【0004】上記の様な用途には、ポリカーボネート樹 脂を主成分としたアロイ(ポリカーボネート樹脂とAB S樹脂とのプレンド物)やポリフェニレンエーテル系樹 脂を主成分としたアロイ(ポリフェニレンエーテル樹脂 とポリスチレン樹脂とのプレンド物)にカーボンブラッ ク等の導電樹脂材料が配合された成形樹脂材料が使用さ れている。しかしながら、優れた導電性を付与するため には、多量のカーボンブラックを配合する必要があるた め、成形樹脂材料の機械的強度や流動性が低下するとい う欠点がある。

【0005】また、自動車部品に関しては、導電性を付与した樹脂成形品に電気を流し、それと反対の電荷を付加した塗料を吹き付ける「静電塗装」が行われている。これは、成形品表面と塗料とに反対の電荷を持たせることによって互いに引き合う性質を利用し、塗料の成形品表面への付着率を向上させたものである。自動車の外装、外板部品には、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂とのブレンド物、ポリフェニレンエーテル樹脂とのブレンド物、ポリフェニレンエーテル樹脂とのブレンド物が多く使用されている。しかしながら、これら成形樹脂材料も導電性付与のために導電性材料を混入させることによる機械的強度や流動性が低化するという欠点がある。

【0006】上記の欠点を解消した成形樹脂材料として、特開平2-201811号公報には、プレンド樹脂のミクロ形態において海相側に、カーボンブラックを選択的に含有させることにより、少量で導電性を向上させることが記載されているが、成形加工性の低下は解消されていない。さらに、特開平10-204305号公報では、プレンド樹脂のミクロ形態において不連続相の島側にカーボンブラック等の導電性物質を選択的に添加することにより、成形加工性、表面外観が改良されると記載されているが、体積固有抵抗値が不満足である。

#### [0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に 鑑みなされたものであり、その目的は、熱可塑性樹脂本 来の機械的強度や流動性を損なわない、導電性や帯電防 (3)

4

止性などの電気的性質の優れた(換言すれば体積固有抵抗値が低い)熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

## [0008]

【課題を解決するための手段】上記の目的は、本発明に従い、2種の熱可塑性樹脂(成分A)及び(成分B)、 導電性カーボンブラック(成分C)、成分Cとしての導電性カーボンブラックの比表面積よりも大きい比表面積を有する導電性カーボンブラック又は中空炭素フィブリル(成分D)から成る熱可塑性樹脂組成物であって、成分 A及び成分Bで構成されるミクロ形態が海ー島構造を呈し、成分Cが主に島相に存在し、成分Dが主に海相に存在することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物によって達成される。

## [0009]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、2種の熱可塑性樹脂(成分A)及び(成分B)とを組み合わせて使用する。成分Aの熱可塑性樹脂は主に非晶性熱可塑性樹脂に分類されるものが含まれ、成分Bの熱可塑性樹脂は主に結晶性熱可塑性樹脂に分類されるものが含まれるが、非晶性熱可塑性樹脂同士または結晶性熱可塑性樹脂同士を組み合わせることも出来る。

【0010】なお、本発明において非晶性の熱可塑性樹脂とは、示差走査熱量測定装置、例えば、パーキン・エルマー(PERKIN-ELNER)社製の「DSC-II」を使用して測定される融解熱が1カロリー/グラム未満のものを意味し、結晶性の熱可塑性樹脂とは、融解熱が1カロリー/グラム以上のものを意味する。示差走査熱量測定装置によれば、熱可塑性樹脂のガラス転移温度、融点および融解熱を測定することが出来る。具体的には、先ず、試料を予測される融点以上の温度に加熱し、次に、試料を1分間当り10℃の速度で降温し、20℃まで冷却し、そのまま約1分間放置した後、再び1分間当り10℃の速度で加熱昇温することにより、測定することが出来る。融解熱は、昇温と降温のサイクルで測定した値が、実験誤差範囲内で一定値となるものを採用する。

【0011】熱可塑性樹脂は、加熱すると軟化し、外力を加えて変形または流動させることが出来る樹脂を意味する。非晶性熱可塑性樹脂の具体例としては、芳香族ピニル化合物系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフェーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、非晶性ポリアミド等が挙げられ、単独でも2種類の樹脂の見体例としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられ、単独でも2種類の樹脂の混合物であってもよい。

【0012】非晶性熱可塑性樹脂の一例である芳香族ビ 50

ニル化合物系樹脂とは、下記式 [I] で示される構造を 有する化合物から誘導された樹脂(重合体)をいう。

[0013]

(化1)

【0014】上記式 [I] 中、Rは、水素原子、アルキル基またはハロゲン原子であり、Zは、水素原子、アルキル基、塩素原子またはビニル基であり、aは $1\sim5$ の整数である。

【0015】上記式 [I] で示される構造を有する樹脂の具体例としては、ポリスチレン、ゴム強化ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、アクリロニトリループタジエンースチレン共重合体(ABS樹脂)、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンーマレイミド共重合体などが挙げられる。

【0016】非晶性熱可塑性樹脂の一例であるボリカーボネート樹脂としては、芳香族ポリカーボネート、芳香族・脂肪族ボリカーボネート、芳香族・脂肪族ボリカーボネートが香族・脂肪族ボリカーボネートが香族・カーボネートが香族ボリカーボネートをはこれと少量のポリヒドロキシ化合物または大田のポリヒドロキシ化合物または大田のボリカーボネートの製造といれた、大田の一般であるものである。のではなく、従来から知られていたは、東国をではなく、従来から知られていた。のの音がなく、従来から知られていた。ではなく、従来から知られていた。ではなく、従来から知られていた。ではなく、従来から知られていた。ではなく、従来から知られていた。ではない、実は溶融法(エステル交換法)等によって製造すボート樹脂は、末端基のOH基量を調整したものであってもよい。

【0017】原料の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2,2ーピス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン(=ピスフェノールA)、テトラメチルピスフェノールA、ピス(4ーヒドロキシフェニル)ーPージイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4ージヒドロキシジフェニル等か挙げられる。中でも好ましいのは、ピスフェノールAである。この樹脂の難燃性を一層高める目的で、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物にスルホン酸テトラアルキルホスホニウムを1個以上結合させた化合物、および/または、シロキサン構造を有する両未端フェノール性〇H基を含有したポリマーまたはオリゴマー等を、少量共存させることが出来る。【0018】分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得

るには、フロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-ドリ (4-ヒドロキシフェニル) ヘプテン-2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-ドリ (4-ヒドロキシフェニル) ヘプタン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-

トリ (4-ヒドロキシフェニル) ヘプテン-3, 1, 3, 5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼン、 1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル) エタン等 で示されるポリヒドロキシ化合物類、または、3,3-ビス (4-ヒドロキシアリール) オキシインドール (= イサチンピスフェノール)、5-クロルイサチン、5, 7-ジクロルイサチン、5-ブロムイサチン等を前記芳 香族ジヒドロキシ化合物の一部を置換して使用すればよ く、その使用量は0.01~10モル%の範囲が好まし く、特に好ましいのは0.1~2モル%である。

【0019】芳香族ポリカーボネート樹脂としては、好 ましくは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プ ロパンから誘導されるポリカーボネート樹脂、または 2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと他 の芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導されるポリカー ボネート共重合体が挙げられる。さらに、この樹脂の難 燃性を一層高める目的で、シロキサン構造を有するポリ マーまたはオリゴマーを共重合させることが出来る。芳 香族ポリカーボネート樹脂は、2種以上の組成の異なる 樹脂の混合物であってもよい。

【0020】芳香族ポリカーボネート樹脂の分子量は、 溶媒としてメチレンクロライドを使用し、温度25℃で 測定された溶液粘度から換算した粘度平均分子量で、1 3,000~30,000の範囲のものが好ましい。粘 度平均分子量が13,000未満であると、樹脂組成物 から得られる成形品の機械的強度が不足し、30,00 0を超えると樹脂組成物の成形性が悪く、いずれも好ま しくない。粘度平均分子量のより好ましい範囲は15. 000~27,000であり、中でも好ましいのは1 7,  $000 \sim 24$ , 000 cm 0.

【0021】ポリカーポネート樹脂の分子量を調節する には、原料として一価の芳香族ヒドロキシ化合物を使用 すればよい。一価の芳香族ヒドロキシ化合物としては、 m-およびp-メチルフェノール、m-およびp-プロ ピルフェノール、p-tert-ブチルフェノールおよびp 長鎖アルキル置換フェノール等が挙げられる。

【0022】非晶性熱可塑性樹脂の一例であるポリフェ ニレンエーテル樹脂とは、下記の式 [II] で表される構 造を有する単独重合体または共重合体である。

[0023]

\* 40 【化3】

【0029】成分Aの熱可塑性樹脂の一例であるポリオ レフィン系エラストマーは、EPDMまたはEPRのソ フトセグメントと、ポリプロピレンやポリエチレンのハ ードセグメントから成るブロック共重合体をいう。成分 Aの熱可塑性樹脂の一例であるポリスチレン系エラスト \*【化2】

[0024]式 [II] において、Q' および $Q^2$  の第一 級アルキル基の好適な例は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-アミル基、イソアミル 基、2-メチルブチル基、n-ヘキシル基、2、3-ジ メチルプチル基、2-,3-,4-メチルペンチル基ま たはヘプチル基である。第二級アルキル基の好適な例 は、イソプロピル基、sec - プチル基または1-エチ ルプロピル基である。多くの場合、Q<sup>1</sup> はアルキル基ま たはフェニル基、特に炭素数が1~4個のアルキル基で あり、Q<sup>2</sup> は水素原子である。bは約10以上である。

【0025】好適なポリフェニレンエーテルの単独重合 体としては、例えば、2,6-ジメチル-1,4-フェ 20 ニレンエーテル単位から成るものである。好適な共重合 体としては、上記単位と2、3、6-トリメチル-1、 4-フェニレンエーテル単位との組合せから成るランダ ム共重合体である。多くの好適な、単独重合体またはラ ンダム共重合体が、特許および文献に記載されている。 例えば、分子量、溶融粘度および/または耐衝撃強度な どの特性を改良する分子構成部分を含むポリフェニレン エーテルもまた好適である。

【0026】ここで使用するポリフェニレンエーテル は、クロロホルム中、温度30℃で測定したの固有粘度 30 が 0.2~0.8 d l/gのものが好ましい。固有粘度 が0.2 d 1/g未満では樹脂組成物の耐衝撃性が不足 し、0.8 d 1/gを超えると成形性が不満足である。 固有粘度は上記範囲で好ましいのは、0.2~0.7d 1/gであり、中でも0.25~0.6d1/gの範囲 のものが特に好ましい。

【0027】非晶性熱可塑性樹脂の一例であるポリスル ホン樹脂は、下記の式[III]で表される構造を有する 樹脂である。式中cは約10以上である。

[0028]

セグメントと、ポリスチレンのハードセグメントから成 るブロック共重合体をいう。

【0030】成分Bの熱可塑性樹脂の一例であるポリオ レフィン樹脂としては、 α-オレフィンの単独重合体、 これら $\alpha$ -オレフィンの共重合体、または、これら $\alpha$ -マーは、ポリブタジエンまたはポリイソプレンのソフト 50 オレフィン(複数種でもよい)を主成分とし、必要によ り他の不飽和単量体(複数種でもよい)を副成分とする 共重合体などが挙げられる。ここで共重合体とは、プロック、ランダム、グラフト、これらの複合物など、どの 様なタイプの共重合であってもよい。またこれらのオレフィン重合体を、塩素化、スルフオン化、カルボニル化 などで変性したものであってもよい。

【0031】上記 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等が挙げられ、入手のし易さから炭素数が $2\sim8$  個のものが好ましい。 10また、上記他の不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸などの不飽和有機酸、これらのエステル類、これらの無水物類、および不飽和脂肪族環状オレフィン等が挙げられる。ポリオレフィンの具体例としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリー4ーメチルーペンテン-1、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、エチレンと他の共重合可能な単量体との共重合体などが挙げられ 20る。

【0032】成分Bの熱可塑性樹脂の一例であるポリエ ステル樹脂としては、例えば、通常の方法に従って、ジ カルボン酸類、その低級アルキルエステル類、酸ハライ ド類または酸無水物誘導体類と、グリコール類または二 価フェノール類とを縮合させた熱可塑性ポリエステル樹 脂が挙げられる。ジカルボン酸類は、芳香族ジカルボン 酸または脂肋族ジカルボン酸のいずれでもよい。具体的 には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ア ジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テ レフタル酸、イソフタル酸、p,p´ージカルボキシジ フェニルスルホン、p-カルボキシフェノキシ酢酸、p カルボキシフェノキシプロピオン酸、p-カルボキシ フェノキシ酪酸、p-カルポキシフェノキシ吉草酸、 2,6-ナフタリンジカルボン酸または2,7-ナフタ リンジカルポン酸、またはこれらカルボン酸の混合物が 挙げられる。

【0033】グリコール類は、脂肪族グリコール類または芳香族グリコール類のいずれでもよい。脂肪族グリコール類としては、炭素数が2~12個の直鎖アルキレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-プテングリコール、1,6-ヘキセングリコール、1,12-ドデカメチレングリコール等が挙げられる。また、芳香族グリコール類としては、p-キシリレングリコールが挙げられ、二価フェノール類としては、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンまたはこれら化合物のアルキル置換誘導体が挙げられる。他の適当なグルコールとしては、1,4-シクロヘキサンジメタノールが挙げられる。

【0034】他の好ましいポリエステルとしては、ラク

トンの開環重合によるポリエステルも挙げられる。例えば、ポリピバロラクトン、ポリ( $\epsilon$ ーカプロラクトン)等である。さらに他の好ましいポリエステル樹脂としては、溶融状態で液晶を形成するポリマー(Thermotropic Liquid Crystal Polymer、TLCP)としてのポリエステル樹脂が挙げられる。これら範疇に入り現在市販されている液晶ポリエステル樹脂としては、イーストマンコタック社のX7G、ダートコ社のXyday(ザイダー)、住友化学社のエコノール、セラニーズ社のベクトラ等が挙げられる。

χ

【0035】上に挙げた飽和ポリエステル樹脂の中でも成分Bの熱可塑性樹脂として好ましいのは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリナフタレンテレフタレート(PEN)、ポリ(1,4-シクロヘキサンシメチレンテレフタレート)(PCT)または液晶性ポリエステル等である。

【0036】成分Bの熱可塑性樹脂の一例であるポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒドまたはトリオキサンの重合によって製造された高分子量ポリアセタール単独重合体(ホモポリマー)が挙げられる。ホルムアルデヒドから製造されるアセタール樹脂は、高分子量であり、下記の式 [IV] で表わされる構造を有する。式中dは約100以上である。

[0037]

$$\begin{array}{c} \text{($\mathbb{H}$4$)} \\ \text{HO} & \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} \\ \end{array} \end{array}$$

【0038】ポリアセタール樹脂の耐熱性および化学的 抵抗性を増加させるために、一般的には、末端基をエス テル基またはエーテル基に変換する手法が採用される。 ポリアセタール樹脂には、さらにポリアセタール共重合 体も含まれる。これらの共重合体の例としては、ホルム アルデヒドと、活性水素を提供することの出来る他種物 質の単量体またはプレポリマー、例えば、アルキレング リコール、ポリチオール、ビニルアセテートーアクリル 酸共重合体、または、還元したブタジエンーアクリロニ トリルコポリマーとのブロック共重合体が挙げられる。 ホルムアルデヒドおよびトリオキサンは、他のアルデヒ ド、環状エーテル、ビニル化合物、ケテン、環状カーボ ネート、エポキシド、イソシアナートおよびエーテルと 共重合させることが出来る。これらの化合物の具体例に は、エチレンオキサイド、1,3-ジオキサン、1,3 -ジオキセペン、エピクロロヒドリン、プロピレンオキ サイド、イソブチレンオキサイド及びスチレンオキサイ ドが挙げられる。

【0039】成分Bの熱可塑性樹脂の一例であるポリフェニレンスルフィド樹脂は、下記の式[V]で表される繰り返し単位を主構成要素として含む、結晶性の単独重50合体または共重合体である。式中eは約10以上であ

る。 [0040] 【化5】

【0041】ポリフェニレンサルフアイド樹脂の重合法 としては、pージクロロベンゼンを硫黄と炭酸ソーダの 存在下で重合させる方法、極性溶媒中で硫化ナトリウ ム、または水硫化ナトリウムと水酸化ナトリウム、また 10 は硫化水素と水酸化ナトリウムの存在下で重合させる方 法、p-クロルチオフェノールを自己縮合させる方法な どが挙げられる。中でも、N-メチルピロリドン、ジメ チルアセトアミド等のアミド系溶媒や、スルホラン等の スルホン系溶媒中で硫化ナトリウムとpージクロロベン ゼンを反応させる方法が適当である。本発明におけるポ リフェニレンサルフアイド樹脂は、上記式 [V] で示さ れる繰り返し単位を主構成要素とするもの、すなわち上 記式 [V] の繰り返し単位から成る単独重合体、また は、これを主構成成分(80モル%以上)とし、他の繰 20 り返し単位の一種または二種以上を20モル%以下の割 合で含む共重合体が挙げられる。

【0042】成分Bの熱可塑性樹脂の一例であるポリア ミドとは、主鎖に-CONH-結合を有し、加熱溶融で きるものである。その代表的なものとしては、ポリアミ ドー4、ポリアミドー6、ポリアミドー6・6、ポリア ミドー4・6、ポリアミドー12、ポリアミドー6・1 0、その他公知の芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸 などの単量体成分を含む結晶性または非晶性のポリアミ ドが挙げられる。好ましいポリアミドは、ナイロンー 6、ナイロン-6・6、半芳香族ナイロンであり、これ らと非晶性ポリアミドを併用することも出来る。

【0043】ポリアミドは、温度25℃、98重量%濃 硫酸中で測定した相対粘度が2.0~7.0の範囲のも のが好ましい。相対粘度が2.0未満であると機械的強 度が劣り、7.0を超えると成形性が劣り、いずれも好 ましくない。

【0044】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、ミク 口形態(相分離)が海ー島構造を呈する。本発明で海ー 島構造とは、連続層を形成する海相に、島が不連続相を 形成して分散しているミクロ形態を意味し、電子顕微鏡 で容易に確認することが出来る。例えば、熱可塑性樹脂 組成物のペレットまたは成形品から、小片を切り取り、 ウルトラミクロトーム(例えば、ライヘルト社製、ウル トラカットN)を使用して超薄切片を作成し、表面を酸 化ルテニウム(RuO4)、酸化オスミウム(OsO 4) 等で染色し、透過型電子顕微鏡 (例えば、日本電子 社製、JEM100CX) によって観察することが出来 る。島相の大きさは、通常、長径が $0.1\sim10\mu$ mで ある。

【0045】この様なミクロ形態を呈する熱可塑性樹脂 組成物を使用すると、機械的強度の優れた成形品が得ら れる。本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、成分Aの熱 可塑性樹脂が主として非晶性熱可塑性樹脂から成り、ミ クロ形態において島相を構成し、成分Bの熱可塑性樹脂 が主に結晶性熱可塑性樹脂から成り、ミクロ形態におい て海相を構成する。樹脂の組み合わせとして、成分Aの 熱可塑性樹脂がポリカーボネート樹脂で成分Bの熱可塑 性樹脂がポリオレフィン系樹脂である場合、成分Aの熱 可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル樹脂で成分Bの熱 可塑性樹脂がポリアミド樹脂である場合が好ましい。

10

【0046】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、導電 性カーポンプラック(成分C)が主に成分A及びBの熱 可塑性樹脂から成るミクロ形態の島相に存在し、中空炭 素フィブリル又は導電性カーボンブラック(成分D)が 主に海相に存在する。成分Cと成分Dとを併用し、上記 の様に分散させることによって、熱可塑性樹脂組成物 は、流動性が極端に低下することがなく、導電性や帯電 防止性の優れた成形品が得られる。

【0047】成分Cの導電性カーボンブラックの比表面 積は、通常600m2/g未満であり、主に島相に分散 させた成分 Cの比表面積が 600 m / g以上である と、得られた樹脂組成物の流動性および機械的強度が低 下する場合がある。成分 C の比表面積は、好ましくは1  $0\sim450\,\mathrm{m}^2$  /g、特に好ましくは $10\sim100\,\mathrm{m}^2$ /gである。また、ASTM D2414に準拠して測 定されるジブチルフタレート吸油量(以下、DBP吸油 量とも言う)は、通常200ml/100g未満、好ま しくは150ml/100g未満である。この様な物性 を備えたカーボンブラックとしては、例えば、アセチレ ンガスを熱分解して得られるアセチレンプラックを挙げ ることが出来る。なお、本発明において、導電性カーボ ンブラックの比表面積は、窒素ガス吸着法によるBET 法により測定される。

【0048】成分Dの導電性カーボンブラックの比表面 積は、通常600m'/g以上である。主に海相に分散 させた成分Dの導電性カーボンブラックの比表面積が6 00m<sup>2</sup>/g未満であると、得られた樹脂組成物に導電 性を付与し難いこともある。成分Dの導電性カーボンブ ラックの好ましい比表面積は、750~1300m $^2$ / gの範囲である。また、成分Dの導電性カーボンブラッ クはASTM D2414に準拠して測定されるジブチ ルフタレート吸油量が、通常200m1/100g以上 であり、好ましくは150m1/100g以上である。 この様な物性を備えたカーポンプラックとしては、例え ば、原油を原料としフアーネス式不完全燃焼によって製 造されるケッチェンプラックを挙げることが出来る。

【0049】成分Dの中空炭素フィブリルは、規則的に 配列した炭素原子の本質的に連続的な多数層から成る外 50 側領域と、内部中空領域とを有し、各層と中空領域とが

実質的に同心に配置されている本質的に円柱状のフィブ リルである。さらに、上記外側領域の規則的に配列した 炭素原子が黒鉛状であり、上記中空領域の直径が2~2 0 nmの範囲が好ましい。この様な成分Dの中空炭素フ ィブリルは、特表昭62-500943号公報や、米国 特許第4,663,230号明細書などに詳細に記載さ れている。その製法は、後者の米国特許明細書に詳細に 記載されている様に、例えば、アルミナを支持体とする 鉄、コバルト、ニッケル含有粒子などの遷移金属含有粒 子を、一酸化炭素、炭化水素などの炭素含有ガスと、8 50~1200℃の高温で接触させ、熱分解によって生 じた炭素を、遷移金属を起点として、繊維状に成長させ る方法が挙げられる。成分Dの中空炭素フィブリルは、 ハイペリオン・カタルシス社が、グラファイト・フィブ リルという商品名で販売しており、容易に入手すること。 が出来る。

【0050】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を調整するには、まず、成分Cと成分Dとを、熱可塑性樹脂に別々に配合・分散させ、次いで、成分Cを含む可塑性樹脂と成分Dを含む可塑性樹脂とを溶融混合する。熱可塑性樹脂と成分Dを含む可塑性樹脂とを溶融混合する。熱可塑性樹脂は、前記のとおり成分Aの熱可塑性樹脂と成分Aの熱可塑性樹脂の合計量100重量部中、成分Aの熱可塑性樹脂5~65重量部、成分Bの熱可塑性樹脂95~35重量部の範囲で組み合わせるのが好ましい。成分Aの熱可塑性樹脂が5重量部未満で成分Bの熱可塑性樹脂が5重量部未満で強度、成形性などが劣り、成分Aの熱可塑性樹脂が65重量部と超えると、機械的強度、形性などが劣り、成分Aの熱可塑性樹脂が65重量部と超え成分Bの熱可塑性樹脂が35重量部未満であると準電性カーボンブラックの含有量にもよるが、導電性が低30下する傾向にあり、好ましくない。

【0051】成分Cおよび成分Dの量は、熱可塑性樹脂 (成分A) 及び(成分B) の合計量100重量部に対 し、成分Cおよび成分Dともに、0.1~15重量部の 範囲で選ぶのが好ましい。成分C又は成分Dの量が0. 1 重量部未満であると、導電性、帯電防止性が劣る場合 があり、15重量部を超えると機械的強度、成形性など が劣る場合がある。成分Cの量は熱可塑性樹脂(成分 A) 及び(成分B) の合計量100重量部に対し、より 好ましくは、0.5~12重量部、特に好ましくは1~40 10重量部である。成分Dの量は熱可塑性樹脂(成分 A) 及び(成分B) の合計量100重量部に対し、より 好ましくは、0.5~12重量部、特に好ましくは1~ 10重量部である。成分 C 及び成分 D の合計量は、熱可 塑性樹脂(成分A)及び(成分B)の合計量100重量 部に対し、好ましくは3~16重量部、より好ましくは 4~13重量部、特に好ましくは7重量部を超え、12 重量部以下である。成分Dおよび成分Cの割合は、重量 比で好ましくは80:20~20:80、より好ましく は70:30~30:70、特に好ましくは49:51

~30:70である。

【0052】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を調製するには、まず、島相を形成する成分Aの熱可塑性樹脂に成分C又は成分Dを分散させたもの(中間組成物X)を調製し、別に海相を形成する成分Bの熱可塑性樹脂に成分C又は成分Dを分散させもの(中間組成物Y)を調製する。ついで、中間組成物Xと中間組成物Y、中間組成物Xに成分Bの熱可塑性樹脂、成分D及びその他の追加成分を混合する、等により得られた混合物を溶融・混練して熱可塑性樹脂組成物とする。この様に溶融・混練することにより、ミクロ形態が海ー島構造を呈する樹脂組成物とすることが出来る。

【0053】島相の重量平均粒径を3μm以上とすると、機械的強度、成形性などが向上し、好ましい。上記の様に溶融・混練することにより、成分Cの若干が成分Bの熱可塑性樹脂に移行し、成分Dの若干が成分Aの熱可塑性樹脂に移行するが、成分Cの70重量%以上が島相に存在させ、成分Dの70重量%以上が海相に存在させるのが好ましい。

【0054】成分Aの熱可塑性樹脂に成分Cを、成分B の熱可塑性樹脂に成分Dをそれぞれ分散させる方法とし ては、(1) 所定量の樹脂と導電カーボンブラックとを 混合し、例えば、一軸押出機、多軸押出機、バンバリー ミキサー、ロール、プラベンダープラストグラム等の各 種溶融・混練機で溶融・混練した後、粒状化する方法、 (2) 適当な溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベン ゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素、およびこれら の誘導体に上記成分を添加し、溶解する成分同士または 溶解する成分と不溶解成分を懸濁状態で混合する溶液混 合法、等が挙げられるが、これらの方法に限定されるも のではない。工業的観点からは、上記(1)の溶融・混 練法が好ましい。上記(1)の溶融・混練法では、あら かじめ導電性カーボンブラックの含有量の多いマスター バッチを調製し、このマスターバッチを熱可塑性樹脂と 溶融・混練する方法によると、導電性カーボンブラック が均一に分散した熱可塑性樹脂組成物とすることが出来 て好ましい。

【0055】なお、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的・効果を損なわない範囲で、他の各種樹脂添加剤を配合することが出来る。配合できる樹脂添加剤としては、例えば、着色剤、可塑剤、滑剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、充填剤、発泡剤、難燃剤、防錆剤などが挙げられる。これらの各種樹脂添加剤は、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を調製する際の最終工程で配合するのが好ましい。

【0056】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、導電性や帯電防止性が要求される製品、例えばOA機器、電子機器、導電性包装用部品、帯電防止性包装用部品、静電塗装が適用される自動車部品などの製造用の成形材料として好適に使用できる。これら製品を製造する際に

は、従来から知られている熱可塑性樹脂の成形法による ことが出来る。成形法としては、例えば、射出成形法、 中空成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回 転成形法、積層成形法などが挙げられる。

#### [0057]

【実施例】以下に本発明を実施例によって、詳しく説明 するが、本発明はこれらの範囲内に限定されるものでは ない。なお、以下に記載の例において、使用した各成分 の物性などの詳細は次のとおりである。また、以下の実 施例、比較例において配合量は重量部を意味し、得られ 10 た組成物についての評価試験は、下記の方法で行なっ た。

【0058】<成分Aの熱可塑性樹脂>

(A-1) PC:粘度平均分子量21,000のポリー 4, 4-イソプロピリデンジフェニルカーポネート(以 下、PCと略記する)である。

【0059】 (A-2) PPE:温度30℃のクロロホ ルム中で測定したときの固有粘度が、0.40dl/g のポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル (以下、PPEと略記する) である。

【0060】 (A-3) SEBS: 水素添加スチレン-ブチレンースチレンブロック共重合体(日本クレイトン ポリマーズ社製、商品名:クレイトンG1650、以 下、SEBSと略記する)である。

【0061】(A-4) ABS: ブタジエン含有量が1 7重量%のABS樹脂(日本A&L社製、商品名AT-05、以下、ABSと略記する)である。

【0062】(A-5) HIPS: ブタジエン含有量が 9重量%のハイインパクトポリスチレン (A&M社製、 商品名ダイヤレックスHT478)である。

【0063】 <成分Bの熱可塑性樹脂>

(B-1) ポリアミド:温度23℃、98重量%硫酸中 で測定した相対粘度が2.5d1/gのポリアミド6 (以下、PA6と略記する)である。

【0064】(B-2)ポリエステル:温度30℃のフ ェノールとテトラクロロエタンとの1対1(重量比)混 合液に1重量%の濃度に溶解して測定した固有粘度が、 1. ldl/gのポリプチレンテレフタレート(以下、 PBTと略記する) である。

【0065】(B-3)ポリアミド:温度23℃、98 重量%硫酸中で測定した相対粘度が2.4 d l/gのポ リアミド66(東レ社製、商品名アミランE3000、 以下、PA66と略記とする)である。

【0066】(B-4)ポリエチレンテレフタレート: 三菱レーヨン社製、商品名ダイヤナイトPA200、以 下、PETと略記とする。

【0067】(B-5)ポリプロピレン:日本ポリケム 社製、商品名ノバテックBC5D、以下、PPと略記す る。

【0068】 〈成分C (カーポンブラック) 〉

(C-1) カーボンブラック: 比表面積76m²/g、 DBP吸油量212ml/100g(ライオン社製で、 アセチレンブラック) である。

14

【0069】(C-2)カーポンプラック:比表面積2 8m<sup>\*</sup>/g、DBP吸油量65ml/100g {ライオ ン社製、SRFカーボン (汎用カーボンブラック) } で ある。

【0070】<成分D(導電性カーボンブラック又は中 空炭素フィブリル)>

(D-1) カーボンブラック: 比表面積1270 m²/ g、DBP吸油量495ml/100gのカーボンブラ ック(ライオン社製、ケッチェンブラック60〇JD)

【0071】 (D-2) カーボンブラック: 比表面積8 00m<sup>\*</sup>/g、DBP吸油量360ml/100g (ラ イオン社製で、ケッチェンプラックEC)である。

【0072】(D-3)成分:ポリプチレンテレフタレ ート85重量%と、外径15nm、内径5nm、長さ1 00~10,000 nmの中空炭素フィブリル (グラフ ァイト・フィブリルBN) 15重量%とを含有するマス ターバッチ(ハイペリオン・カタリシス社製、商品名: PBT/15BN) である。

【0073】 (D-4) 成分:ポリアミド6を80重量 %と、上記のグラファイト・フィブリルBNを20重量 %とを含有するマスターバッチ (ハイペリオン・カタリ シス社製、商品名: PA/20BN) である。

【0074】 < その他>

有機過酸化物:ジアルキルパーオキサイド、化薬アクゾ (株) 製、パッカードックスBC

30 【0075】無水マレイン酸;市販されている試薬(1 級品)

【0076】〈評価方法〉

(1) MFR (単位:g/10分):JIS K721 0に準拠し、温度280℃、荷重5kgとして測定し た。

【0077】(2)曲げ弾性率(単位:MPa):AS TM D790に準拠して曲げ験を行った。

【0078】(3) アイゾット衝撃強度(Izod) (単 位: J/m): ASTM D256に準拠し、厚さが 3. 2㎜、ノッチ付きの試験片で測定した。

【0079】(4)体積固有抵抗(単位:Ωcm):射 出成形機(東芝機械社製、型式: IS-150、型締め カ150トン)を使用し、シリンダー温度280℃、金 型温度80℃の条件で平板(幅150㎜×長さ150㎜ ×厚さ3㎜)を作成し、下記の様な方法で評価を行っ た。平板の長さ方向(成形時の樹脂の流れ方向)の両端 に銀ペーストを全面塗布し、室温で乾燥した後に、テス ターで抵抗値(RL)を測定し、体積固有抵抗Rは、次 式、RL×AL/L(ALは試験片の断面積、Lは試験

50 片の長さを意味する)、より計算した。

【 0 0 8 0 】 <中間組成物 X の調製>下記の表  $1-1\sim$  3 に示す各成分を、これらの表に示す割合で秤量し、タンプラーミキサーによって均一に混合し、得られた混合物を二軸押出機(3 0  $m\phi$ )によって、シリンダー温度2 8 0  $\mathbb C$ 、スクリュー回転数 2 5 0 pm の条件で溶融・混練してペレット化した。

【 O 0 8 1】<中間組成物Yの調製>下記の表2-1~\* 表1-1 \* 2 に示す各成分を、これらの表に示す割合で秤量し、タンプラーミキサーによって均一に混合し、得られた混合物を二軸押出機  $(30 \, \text{mm}\, \phi)$  によって、シリンダー温度  $280\, \text{℃}$ 、スクリュー回転数  $250\, \text{rpm}$ の条件で溶融・混練してペレット化した。

16

[0082]

【表1】

中間組成物 X (重量部)	X1	X2	хз	X4	X5
PC (A-1)	_	30	_	_	<u> </u>
PPE (A-2)	30	-	30	30	30
SEBS (A-3)	10	-	10	10	10
ABS (A-4)	-		-	-	-
HIPS (A-5)	_	_	_	-	-
カーボンプラック(C-1)	3	3	-	_	
カーポンプラック (C-2)	-	_	3	_	_
カーポンプラック (D-1)	_	-	-	3	_
カーポンプラック (D-2)	_	-	-	-	
中空炭素フィブリル(D-3)	_	_	-	_	_
中空炭素フィブリル(D-4)			_	_	-
有機過酸化物	_	_	_		_
無水マレイン酸	1	-	1	1	1

[0083]

【表2】

l7 表1-2

中間組成物 X (重量部)	X6	<b>X</b> 7	Х8	Х9	X10
PC (A-1)	30		_	-	_
PPE (A-2)	_	10	-	-	_
SEBS (A-3)	_	30	22	-	-
ABS (A-4)	-	-	-	30	30
HIPS (A-5)	-	_	-	_	_
カーポンプラック (C-1)	_	_	_	-	-
カーボンプラック (C-2)	3	3	3	_	3
カーボンブラック(D-1)	-	_	_	3	-
カーボンブラック (D-2)	_		_	-	-
中空炭素フィブリル(D-3)	-	_	-	1	_
中空炭素フィブリル(D-4)		_	_	-	_
有機過酸化物	_	0.1	0.1	-	0.1
無水マレイン酸	_	1	1	_	1

【0084】 【表3】 **表1-3** 

【0085】 【表4】

中間組成物X(重量部)	X11	X12	X13
PC (A-1)	_	-	_
PPE (A-2)	_	30	30
SEBS (A-3)	_		10
ABS (A-4)	_	_	-
HIPS (A-5)	30	_	-
カーポンプラック (C-1)	-	-	5
カーポンプラック (C-2)	3	_	-
カーポンプラック (D-1)		3	-
カーボンブラック (D-2)		_	-
中空炭素フィブリル(D-3)	-	-	_
中空炭素フィブリル(D-4)	_	_	_
有機過酸化物	-	_	
無水マレイン酸	-	_	1

40

30

19 表 2-1

中間組成物Y(重量部)	Yl	Y2	YЭ	<b>Y</b> 4	<b>Y</b> 5
PA6 (B-1)	30	_	-	30	30
PBT (B-2)	_	30	_	_	_
PA66 (B-3)	_	_	30	_	_
PET (B-4)	_	_	_	-	-
PP (B-5)	_	_	-	_	-
カーポンプラック (C-1)	1	_	2	_	2
カーポンプラック (C-2)	1	_	_	_	-
カーボンブラック(D-1)	2	3	7	_	_
カーポンプラック(D-2)	-	1	-	2	_
中空炭素フィブリル(D-3)	_	_	_	_	-
中空炭素フィブリル(D-4)		-	_	_	_
有機過酸化物	_	-			
無水マレイン酸	<u> </u>	_	_	_	

# [0086]

# 表2-2

\* \*【表5】

中間組成物Y(重量部)	<b>Y</b> 6	Y7	Y8	Y9	Y10	Y11
PA6 (B-1)	-	30	-	_	-	30
PBT (B-2)	30	_	_	_	_	_
PA66 (B-3)	_	-	1	-	_	
PET (B-4)	_	-	_	30	_	_
PP (B-5)	_	1	30	_	30	-
カーボンプラック(C-1)	2	_	-	-	_	
カーポンプラック (C-2)	_	2	2	2	_	_
カーボンプラック (D-1)	-	_	_	_	2	3
カーポンプラック (D-2)	-	_	_	_	-	-
中空炭素フィブリル(D-3)	_	_	-	-	_	_
中空炭素フィブリル(D-4)	_	_	_	_	_	~
有機過酸化物	_	_	_	-	_	_
無水マレイン酸	_	_	0.3	_	0.3	_

【0087】実施例1~実施例16 中間組成物 X、中間組成物 Y、成分 A、成分 B、追加成 出機 (30 m o) によって、シリンダー温度 280 ℃、 分などを表 $3-1\sim4$ に示す割合で秤量し、タンプラー 50 スクリー回転数150rpmの条件下で溶融・混練してペ

ミキサーで均一に混合した後、得られた混合物を二軸押

レット化し、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物を調製した。この熱可塑性樹脂組成物を射出成形機(住友ネスタール社製、型締めカ75トン)によって、シリンダー温度280℃、金型温度80℃の条件で試験片を作成し、この試験片につき各種の評価試験を行なった。ただし、体積固有抵抗測定用の試験片は、上記したとおりである。ミクロ形態を呈して海ー島構造を形成する樹脂の種類とその割合(重量%)、カーボンブラックの種類、これが含まれる樹脂相の種類と、含まれる割合(重量%)等を観察し、表3-1~4に示した。また、評価結果も表3-1~4に示す。

#### 【0088】比較例1

表 3-5に示す通り、比表面積の小さいカーボンブラック (成分C)を海相に、比表面積の大きいカーボンブラック (成分D)を島相にそれぞれ配合したほかは、実施例 1 におけると同様の手順で、混合物とし、得られた混合物を二軸押出機によって溶融・混練してペレット化した。このペレットから射出成形法によって試験片を作成し、この試験片につき実施例1におけると同様に、各種の評価試験を行なった。評価結果を表3-5に示す。

### 【0089】比較例2

表 3-5に示す通り、島相にカーボンブラックを配合しなかったほかは、比較例1におけると同様の手順でペレット化し、試験片を作成し、各種の評価試験を行なった。評価結果を表3-5に示す。

#### 【0090】比較例3

表 3-5に示す通り、海相にカーボンブラックを配合しなかった他は、比較例1におけると同様の手順でペレッ

ト化し、試験片を作成し、各種の評価試験を行なった。 評価結果を表3-5に示す。

#### 【0091】比較例4

表3-5に示す通り、島相にカーボンブラックを配合しなかったほかは、比較例1におけると同様の手順でペレット化し、試験片を作成し、各種の評価試験を行なった。評価結果を表3-5に示す。

#### 【0092】比較例5

表3-6に示す通り、成分Cを配合せず、成分Dのみを 海相に配合した他は、実施例1におけると同様の手順で 混合物とし、得られた混合物を二軸押出機によって溶融 ・混練してペレット化した。このペレットから射出成形 法によって試験片を作成し、この試験片につき実施例1 におけると同様に、各種の評価試験を行なった。評価結 果を表3-6に示す。

#### 【0093】比較例6

表3-6に示す通り、海相に成分Cを配合し、中空炭素フィブリル成分Dを配合しなかった他は、比較例5におけると同様の手順でペレット化し、試験片を作成し、各20 種の評価試験を行なった。評価結果を表3-6に示す。

#### 【0094】比較例7

表3-6に示す通り、成分C及び成分Dの両者とも配合しなかったほかは、比較例5におけると同様の手順でペレット化し、試験片を作成し、各種の評価試験を行なった。評価結果を表3-6に示す。

[0095]

【表6】

23 表3-1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
中間組成物X or Y	X1	X2	X2	Х3
wt%	44	33	33	44
中間組成物YorX	Υı	Y2	<b>X</b> 9	Yl
wt%	32	33	33	32
PA6 (B-1) wt%	24	•	_	24
PBT (B-2) wt%	-	34	-	_
PP (B-5) wt%	_		_	_
PC (A-1) wt%		1	_	_
ABS (A-3) wt%	ı	-	34	_
中空炭素フィブリル	_	_	_	
(C-3) wt%				
中空炭素フィブリル	_	-	_	_
(C-4) wt%	·			
ミクロ形態				
海成分 (wt%)	PA6 (54)	PBT (64)	ABS (64)	PA (54)
島成分 (wt%)	PPE/SEBS (30/10)	PC (30)	PC (30)	PPE/SEBS (30/10)
カーポンプラック (C) (wt%)	島相(3)	鳥相(3)	鳥相(3)	島相(3)
カーボンブラック (D) 及び/又は中空炭素 フィブリル (wt%)	海相(2)	海相(3)	海相(3)	海相(2)
MFR (g/10min)	30	16	90	42
曲げ弾性率(MPa)	2560	2660	2410	2490
Izod (J/m)	210	190	70	270
体發抵抗値 (ficm)	1×10 <sup>5</sup>	3×10 <sup>6</sup>	7×10 <sup>7</sup>	1×10 <sup>5</sup>

[0096]

【表7】

25 **表3-2** 

323-2				
	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例8
中間組成物 X or Y wt%	X1 44	X3 44	X6 33	X7 44.1
中間組成物 Y or X wt%	Y4 32	_	_	Y1 32
PA6 (B-1) wt%	24	46	-	23.9
PBT (B-2) wt%	-	-	57	_
PP (B-5) wt%	-	-	_	_
PC (A-1) wt%	_	_	_	_
ABS (A-3) wt%	_	_	_	_
中空 <b>炭素フィブリル</b> (D-3) wt%	_	_	10	-
中空炭素フィブリル (D-4) wt%	-	10	_	-
ミクロ形態				
海成分 (wt%)	PA (54)	PA (54)	PBT (65.5)	PA (53.9)
島成分 (wt%)	PPE/SEBS (30/10)	PPE/SEBS (30/10)	PC(30)	PPE/SEBS (10/30)
カーポンプラック (C) (wt%)	島相(3)	島相(3)	島相(3)	爲相(3)
カーボンプラック (D) 及び/又は中空炭素 フィブリル (wt%)	海相(2)	海相(2)	海相(1.5)	海相(2)
MFR (g/10min)	41	28	15	21
曲げ弾性率(MPa)	2610	2480	2600	1300
Izod (J/m)	180	280	230	720
体積抵抗值 (Ω cm)	6×10 <sup>6</sup>	8×10 <sup>5</sup>	2×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>6</sup>

[0097]

27 麦**3-3** 

<u> </u>				
	実施例 9	<b>実施例 10</b>	<b>実施例 11</b>	実施例 12
中間組成物X or Y	X8	X10	X11	Y3
wt%	26.1	34.1	33	32
中間組成物YorX	YI	Yl	X12	Y1
wt%	32	32	33	32
PA6 (B-1) wt%	41.9	33.9	_	36
PBT (B-2) wt%	_	_	_	-
PP (B-5) wt%	-	_	_	-
PC (A-1) wt%	_	_	34	-
ABS (A-3) wt%	_	_	_	_
中空炭素フィブリル	_	_	_	
(D-3) wt%				
中空炭素フィブリル	l _	_	_	_
(D-4) wt%				
ミクロ形態				
海成分 (wt%)	PA (71.9)	PA6 (63.9)	PPE (64)	PA6 (66)
岛成分 (wt%)	SEBS (22)	ABS (30)	HIPS (30)	PA66 (30)
カーポンプラック (C) (wt%)	島相(3)	島相(3)	島相(3)	島相(2)
カーボンプラック(D) 及び/又は中空炭素 フィブリル (wt%)	海相(2)	海相(2)	海相(3)	海相(2)
MFR (g/10min)	68	59	10	108
曲げ弾性率(MPa)	1510	2110	2120	2520
Izod (J/m)	690	120	120	77
体積抵抗值 (ncm)	2×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>5</sup>	4×10 <sup>5</sup>	6×10 <sup>5</sup>

[0098]

29 表3-4

	<b>実施例 13</b>	実施例 14	実施例 15	実施例 16
中間組成物XcrY	Y9	Y8	X8	X13
wt%	32	32.3	26.1	46
中間組成物 Y or X	Y2	<b>Y</b> 1	Y10	Y11
wt%	33	32	32.3	33
PA6 (B-1) wt%	1	35.7	_	21
PBT (B-2) wt%	35	_		_
PP (B-5) wt%	_	-	41.6	-
PC (A-1) wt%	_	_	_	_
ABS (A-3) wt%		_	-	-
中空炭素フィブリル	_	_	_	_
(D-3) wt%				
中空炭素フィブリル	_	_	-	
(D-4) wt%				
ミクロ形態				
海成分 (wt%)	PBT (65)	PA6 (65.7)	PP (71.9)	PA6 (51)
島成分 (wt%)	PET (30)	PP (30)	SEBS (22)	PPE/SEBS
	121 (00)	11 (00)	OLASO (EE)	(30/10)
カーボンブラック (C) (wt%)	島相(2)	島相(2)	島相(3)	島相(5)
カーポンプラック (D)				
及び/又は中空炭素	海相(3)	海相(2)	海相(2)	海相(3)
フィブリル (wt%)				
MFR (g/10min)	199	78	80	27
曲げ弾性率(MPa)	2430	1810	1010	2770
Izod (J/m)	65	85	660	220
体積抵抗值 (ficm)	7×10 <sup>5</sup>	2×10 <sup>5</sup>	5×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>4</sup>

[0099]

【表10】

31 表3-5

	比較例1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
中間組成物 X or Y wt%	X4 44	X5 41	X1 44	_
中間組成物Y or X wt%	Y5 32	Y1 32	_	Y6 32
PA6 (B-1) wt%	24	27	56	_
PBT (B-2) wt%	-	_	_	38
PP (B-5) wt%	-	_	-	_
PC (A-1) wt%	_	-		30
ABS (A-3) wt%	_	_	-	_
中空炭素フィブリル (D-3) wt%	-		_	_
中空炭素フィブリル (D-4) wt%	_	_	_	_
ミクロ形態				
海成分 (wt%)	PA6 (54)	PA6 (57)	PA6 (56)	PBT (68)
島成分 (wt%)	PPE/SEBS (30/10)	PPE/SEBS (30/10)	PPE/SEBS (30/10)	PC (30)
カーボンプラック (C) (wt%)	海相(2)	無し	島相(3)	海相(2)
カーボンプラック (D) 及び/又は中空炭素 フィプリル (wt%)	島相(3)	海相(2)	無し	無し
MFR (g/10min)	38	33	45	18
曲げ弾性率(MPa)	2500	2440	2400	2580
Izod (J/m)	100	120	200	170
体積抵抗值 (Ωcm)	7×10 <sup>8</sup>	6×10 <sup>6</sup>	1×10 <sup>9</sup> ≤	8×10 <sup>8</sup>

[0100]

【表11】

33 表3-6

	比較例5	比較例 6	比較例7	
中間組成物 X or Y	<b>X</b> 5	X5	<b>X</b> 5	
wt%	41	41	41	
中間組成物YorX		Y7	_	
wt%		32		
PA6 (B-1) wt%	49	27	59	
PBT (B-2) wt%	_	-	-	
PP (B-5) wt%		_	-	
PC (A-1) wt%	-	-	-	
ABS (A-3) wt%	_	-	_	
中空炭素フィブリル	_	_	_	
(D-3) wt%				
中空炭素フィブリル	10		_	
(D-4) wt%				
ミクロ形態				
海成分 (wt%)	PA6 (57)	PA6 (57)	PA6 (59)	
島成分 (wt%)	PPE/SEBS	PPE/SEBS	PPE/SEBS	
MANUAL (W.CO)	(30/10)	(30/10)	(30/10)	
カーポンプラック(C) (wt%)	無し	海相(2)	無し	
カーポンプラック (D)				
及び/又は中空炭素	海相(2)	無し	無し	
フィブリル (wt%)				
MFR (g/10min)	33	33	55	
曲げ弾性率(MPa)	2310	2440	2310	
Izod (I/m)	150	120	200	
体積抵抗值 (Ω cm)	4×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>9</sup> ≤	1×10 <sup>9</sup> ≤	

【0101】表 $3-1\sim6$ より、次のことが明らかである。

【0102】(1)本発明の実施例の樹脂組成物は、異なる種類の熱可塑性樹脂を組み合わせ、海ー島のミクロ形態とし、導電性カーボンブラックの成分Cを島相に、導電性カーボンブラックの成分D又は中空炭素フィブリルの成分Dを海相に配合しているので、流動性に優れ、機械的強度に優れ、体積固有抵抗にも優れている(実施例1~実施例15参照)。

【0103】(2) 異なる種類の熱可塑性樹脂を組み合わせて海ー島のミクロ形態としても、導電性カーボンブラックの成分Cを島相のみに配合し、海相に配合しない樹脂組成物は、衝撃強度および体積固有抵抗に劣る(比較例3参照)。

【0104】(3) また、異なる種類の熱可塑性樹脂をは、異なる種類の熱可塑性樹脂を組み組み合わせて海ー島のミクロ形態としても、成分Cを海 ミクロ形態としているので、流動性が相のみに配合し、島相に配合しない樹脂組成物は、体積 50 ことがなく成形加工性に優れている。

固有抵抗も劣る(比較例4及び6参照)。

【0105】(4) さらに、異なる種類の熱可塑性樹脂を組み合わせて海ー島のミクロ形態としても、これらに成分C、成分Dの双方を配合しない樹脂組成物は、体積固有抵抗が劣る(比較例7参照)。

【0106】(5) またさらに、比較例1の樹脂組成物40 は、実施例のものとは逆に、成分Cを海相に成分Dを島相にそれぞれ配合しているので、流動性、衝撃強度および体積固有抵抗に劣る。

# [0107]

【発明の効果】本発明は、以上詳細に説明した通りであり、次の様な特別に有利な効果を奏し、その産業上の利用価値は極めて大である。

【0108】(1)本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、異なる種類の熱可塑性樹脂を組み合わせて海ー島のミクロ形態としているので、流動性が大幅に損なわれることがなく成形加工性に優わている

【0109】(2)本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、異なる2種類の熱可塑性樹脂を組み合わせて海ー島のミクロ形態とし、成分Cを島相に、成分Dを海相にそれぞれ含有させているので、この樹脂組成物から得られる成形品は、耐熱性、衝撃強度などの機械的強度に優れている。

【0110】(3) 本発明に係る熱可塑性樹脂組成物 \*

\* は、異なる2種類の熱可塑性樹脂を組み合わせて海ー島のミクロ形態とし、成分Cを島相に、成分Dを海相にそれぞれ含有させているので、この樹脂組成物から得られる成形品は、導電性、帯電防止性に優れており、導電性、帯電防止性が要求される多くの用途極めて有用である。

36

# フロントページの続き

(72) 発明者 中村 充

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱エンジニ アリングプラスチックス株式 会社技術センター内

(72) 発明者 岩木 光地

神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱エンジニ アリングプラスチックス株式 会社技術センター内 Fターム(参考) 4J002 BB00W BB00X BB03W BB12W

BB15W BB17W BC03W BC05W BN15W BP03W CF00X CF06X CF07X CF08X CF19X CG00W CG01W CG02W CH07W CL00X CL01X CL03X CN01X CN03W DA036 DA037 FA057 FA097 FD116 FD117